

添加剂 Pr_2O_3 和 Er_2O_3 对电沉积 Ni-S 合金电极性能的影响

袁铁锤, 周科朝, 李瑞迪

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以氧化镨、氧化铒为添加剂, 在泡沫镍基体上电沉积制备 Ni-S 镀层电极。对镀层的表面形貌、镀层结构、电沉积行为及镀层的电化学性能进行研究。结果表明: 电镀液中添加稀土氧化物后电沉积过程的阴极极化增强, 沉积层晶粒细化, 比表面积增大, 因而电极的析氢过电位降低; 其中, 添加 Pr_2O_3 的 Ni-S 镀层在 250 mA/cm^2 下碱性水电解时过电位降低达 37 mV, 且该镀层电极在碱性介质下具有较高的析氢活性和耐腐蚀性能, 在 100 h 水电解实验中表现出较强的稳定性。

关键词: 氧化镨; 氧化铒; Ni-S 合金; 电沉积; 析氢反应

中图分类号: TQ 153.2

文献标识码: A

Effect of additives Pr_2O_3 and Er_2O_3 on properties of electrodeposited nickel sulphur alloy electrode

YUAN Tie-chui, ZHOU Ke-chao, LI Rui-di

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ni-S coating electrodes were prepared on the foam nickel substrates by electrodeposition method with Pr_2O_3 or Er_2O_3 as additives. The effects of the rare earth compounds on the grain sizes, textures, microstructures and electrochemical activities of Ni-S coatings were studied. The results show that the rare earth oxides added in electrolyte can increase the cathode polarization. The Ni-S coatings with additives have larger surface area and smaller grain sizes. The hydrogen evolution overpotential of Ni-S(Pr_2O_3) alloy coatings decreases, it exhibits higher hydrogen evolution activities and better corrosion resistant performance in alkaline water. The hydrogen evolution overpotential of Ni-S(Pr_2O_3) coatings electrolyzed at 250 mA/cm^2 is 37 mV lower than that of the Ni-S coatings without additives. Most importantly, Ni-S(Pr_2O_3) coating exhibits high electrochemical stability for 100 h electrolysis.

Key words: Pr_2O_3 ; Er_2O_3 ; Ni-S alloy; electrodeposition; hydrogen evolution reaction

氢能作为一种高效、洁净的二次能源受到广泛关注。其中碱性电解水制氢是当前最常用的一种制氢方法^[1], 而过高的析氢过电位使得电解时的槽电压大, 能耗增加, 为降低电解能耗, 必须开发新型廉价的高析氢性能电极材料^[2-4]。Pt 和 Pd 等贵金属虽具有很好的析氢性能, 但由于其价格昂贵, 不适于工业上推广应用^[5-7]。因此, 人们一直致力于研究新型的具有低析氢过电位的电极材料。

近年来, 已经采用多种物理、化学方法制备析氢电极材料, 其中采用离子镀、离子溅射和离子注入等物理方法^[8]可以得到均匀、牢固的表层结构, 但是工艺复杂, 价格昂贵, 不易用于大规模工业化生产。而电化学法尤其是电沉积法^[9-12], 具有工艺简单、成本低, 镀层均匀、厚度易控、镀层成分及材料选择范围广等优点, 因而被广泛使用。采用电沉积法制备电极材料时, 由于镀液中加入少量稀土元素可改善镀液的

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA305980)

收稿日期: 2007-09-10; 修订日期: 2008-01-20

通讯作者: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-8836418; E-mail: zhokechao@mail.csu.edu.cn

分散能力,提高电流效率,同时还可改善合金电极的耐腐蚀性,使得稀土在电沉积制析氢电极材料中的应用日趋广泛^[13-16]。但有关稀土氧化物在电沉积 Ni-S 合金中的作用研究尚未见报道。本文作者通过在 Watt(瓦特)浴体系中添加稀土氧化物 Pr_2O_3 和 Er_2O_3 ,研究稀土氧化物添加剂对 Ni-S 镀层的电沉积过程及其电化学性能的影响。

1 实验

1.1 Ni-S 合金镀层电极的制备

电极制备:阳极为 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的镍片,阴极为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的孔隙均匀的泡沫镍,镍片及泡沫镍的镍含量均大于 99.5%。电镀液的基本组成为瓦特浴体系:硫酸镍 60~160 g/L,硫脲 10~120 g/L,硼酸 10~60 g/L,氯化钠 5~40 g/L,氧化锆(粒径小于 $74\text{ }\mu\text{m}$)0.5 g/L,氧化钇(粒径小于 $74\text{ }\mu\text{m}$) 0.5 g/L,添加剂和表面活性剂适量;电沉积采用双阳极单阴极,温度为 $45\text{ }^\circ\text{C}$,电流密度为 30 mA/cm^2 ,pH 值为 4.0~4.3,沉积时间为 60 min,电沉积后的样品用去离子水清洗后自然干燥。

1.2 电极表面形貌和结构

用扫描电镜(JSM-6360LY)对镀层表面形貌进行观察,用面能谱(EDX-GENESIS 60S)分析镀层表面元素含量,用 XRD(D/MAX-RB)分析镀层物相组成、晶粒尺寸和结晶状态。

1.3 电化学性能测试

用 CHI660b(USA)电化学工作站测试电极的电化学性能。其中,待测电极为工作电极,工作电极一面涂敷 AB 胶,使待测电极的工作面积为 1 cm^2 ,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝,用仪器欧姆补偿功能自动校正测试溶液的电位降。测试电沉积 Ni-S 合金过程的阴极极化曲线和微分电容时,用上述制备电极的电镀液作电解液;测试 Ni-S 合金镀层电极的阴极极化曲线时,用 30% KOH 水溶液作电解液。

2 结果与讨论

2.1 稀土氧化物对 Ni-S 电沉积过程的影响

图 1 所示为泡沫镍基体上电沉积 Ni-S 合金的阴极极化曲线。由图 1 可见,在 Ni-S 镀液中加入稀土氧化物后,电沉积过程的阴极极化略有增强,添加 Pr_2O_3

的阴极极化增强效果更加明显。这是由于细粒度稀土氧化物吸附在基体表面阻碍了 Ni^{2+} , $\text{Ni}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ 和 $\text{Ni}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ 络合离子的电沉积和界面扩散,减缓了阴极电子和溶液中放电离子的交换速度,阻碍镀层的生长,使阴极极化增大,有利于晶核的形成,使得电沉积过程中的晶核形成速度增大,而晶粒生长速度变慢。因此,沉积层的晶粒变细,晶粒数增多,镀层的活性表面积得到提高,增加了电极活性,降低了析氢过电位。

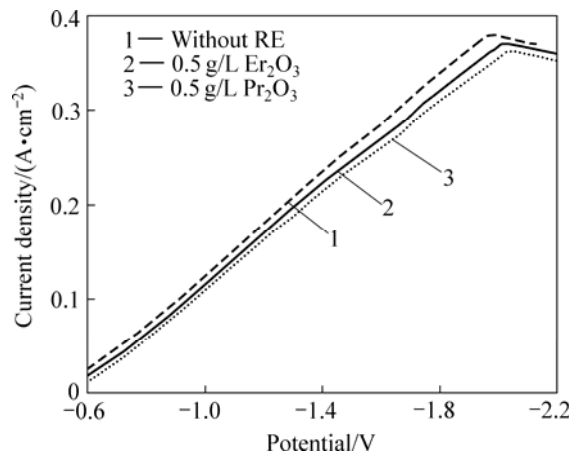


图 1 泡沫镍基 Ni-S 合金电沉积过程的阴极极化曲线

Fig.1 Cathode polarization curves of Ni-S alloy during electrodeposition on foam nickel substrate

2.2 稀土氧化物对泡沫镍基 Ni-S 镀层电极析氢性能的影响

图 2 所示为 3 种镀层电极在 30% KOH 溶液中的阴极极化曲线。可以看出,与未添加稀土氧化物的电极相比,在相同电流密度下,Ni-S(Pr_2O_3)和 Ni-S(Er_2O_3)电极的析氢过电位有所降低,其中 Ni-S(Pr_2O_3)电极的过电位降低较多:在电流密度为 250 mA/cm^2 下电解时,Ni-S(Pr_2O_3),Ni-S(Er_2O_3)镀层比 Ni-S 镀层析氢过电位分别降低约 37 mV 和 10 mV。根据 Tafel 方程式计算得到 3 种电极的析氢反应动力学参数,见表 1。由表 1 可以看出:Ni-S(Pr_2O_3)和 Ni-S(Er_2O_3)电极的表观交换电流密度 J_0 较 Ni-S 电极的大,这证明 Pr_2O_3 或 Er_2O_3 的加入可以提高电极材料的电催化活性。析氢催化活性除了与电极材料有关外,还与电极表面粗糙程度有关,电极表面粗糙度越大,越有利于氢的脱附。为此,用电位跃迁法测定了电极的微分电容值 C_d ,电位跃迁的幅度 $\Delta\phi$ 为 10 mV 时, C_d 值可视为一恒定值,即 $C_d = Q/\Delta\phi$ ^[15](Q 为双电层充电时的总电荷量)。假设平滑金属表面的平均微分电容为 $20\text{ }\mu\text{F/cm}^2$,则电极的比表面积 $S_{\text{real}} = C_d/20$,电极的粗糙因子 $r = S_{\text{real}}/S_{\text{app}}$ 。

测量后计算所得的数据如表 2 所示。由表 2 可以看出，添加稀土氧化物后表面粗糙度有所增加，这与析氢极化曲线的分析结果一致。

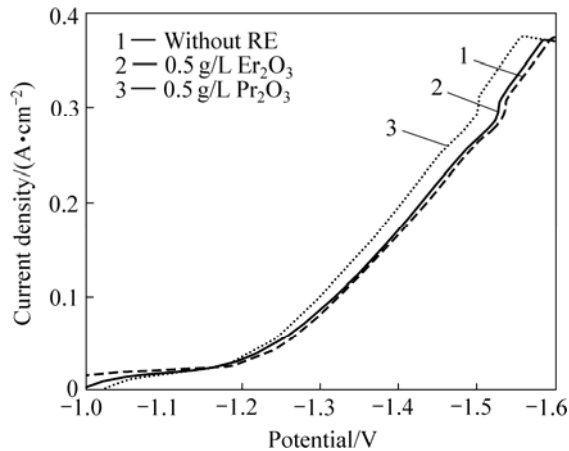


图 2 泡沫镍基 Ni-S 镀层的阴极极化曲线
Fig.2 Cathode polarization curves of Ni-S coatings on foam nickel

表 1 电极的析氢反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of electrodes for HER			
Coating electrode	a/mV	b/mV	$J_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Ni-S	485.8	215.3	5.5412
Ni-S(Er ₂ O ₃)	494.9	227.2	6.6328
Ni-S(Pr ₂ O ₃)	470.3	218.5	7.0404

(a , b 为 Tafel 常数, J 为交换电流密度)

表 2 电极的比表面积(S_{real})及相对粗糙因子(r)

Table 2 Real areas (S_{real}) and roughness factors (r) of electrodes			
Coating electrode	$C_d/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$S_{\text{real}}/\text{cm}^2$	r
Ni-S	14 330	717.5	358.0
Ni-S(Er ₂ O ₃)	14 660	733.0	366.5
Ni-S(Pr ₂ O ₃)	15 670	783.5	391.8

耐蚀性也是电极材料的一项重要性能，耐蚀性强是保证电极材料使用寿命长、生产成本低必要条件。图 3 所示为采用动电位扫描法测定的镀层在 30%KOH 溶液中的阳极极化曲线。由图 3 可以看出，Ni-S 电极活化溶解电位较 Ni-S(Pr₂O₃)和 Ni-S(Er₂O₃)低约 0.03 V，随着电位的正移，活化溶解电流逐渐增大，Ni-S 和 Ni-S(Er₂O₃)电极未显示出明显的钝化区，Ni-S(Pr₂O₃)电极在 0.55~0.65 V 区间有一明显钝化区。可见，镀液中加入稀土氧化物后镀层的阳极极化程度变大，即在

相同的电极电位下，镀液中加入氧化镨、氧化铈后得到的镀层的溶解电流有所减小，镀层的耐腐蚀性能有所增强。

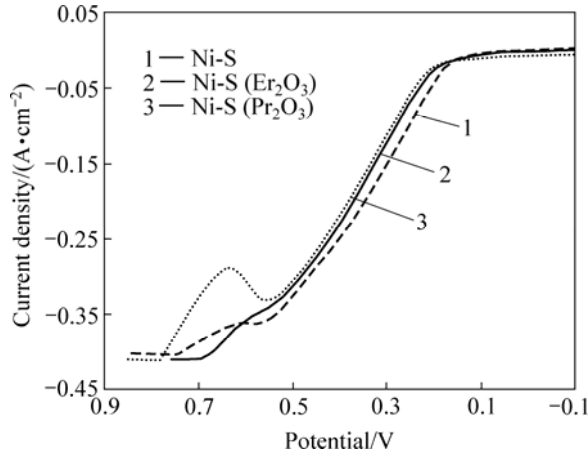


图 3 镀层的阳极极化曲线
Fig.3 Anodic polarization curves of coatings

此外，电极的电化学稳定性是影响其工业化应用及使用寿命的关键因素。Ni-S(Pr₂O₃)电极具有较好的析氢性能，为研究该电极的稳定性，在 60 ℃, 30%KOH 溶液中，进行 100 h 连续电解实验(电流密度 $J=250 \text{ mA}/\text{cm}^2$)，实验结果如图 4 所示。由图 4 可知，该电极在电解最初的 10 h 内，析氢电位由-1.495 V 直线下降到-1.45 V，在接下来的 10 h，析氢电位又由-1.45 V 升高到-1.48 V，随后，析氢电位稳定在-1.49~-1.47 V 之间，表现出较强的电化学稳定性。这是因为在电解过程中，起催化活性作用的是电极中的 S，电解初期，随着部分覆盖在电极表面杂质

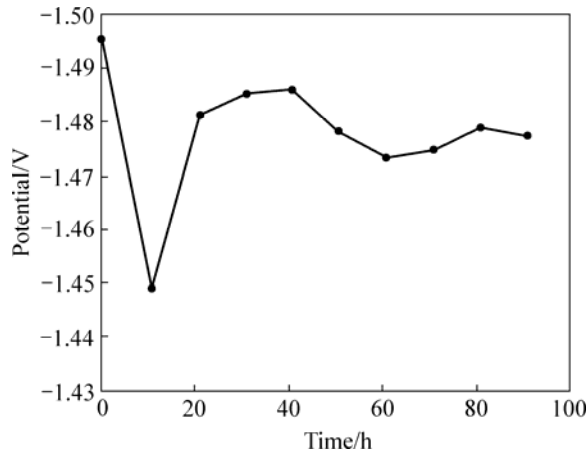


图 4 Ni-S(Pr₂O₃) 电极析氢电位随时间的变化关系 (250 mA/cm²)
Fig.4 Relationship between potential and time of Ni-S (Pr₂O₃) electrode under long-term electrolysis (250 mA/cm²)

的溶解, 电极中 S 的催化作用显现出来, 使得析氢电位降低较快; 随着电解过程的进行, 电极中的 S 出现溶解损失, S 含量降低, 析氢电位升高; 一段时间后, 镀层表面失 S 速度减慢, 镀层中 S 含量变化小, 残余的 S 及结合紧密的组织结构使镀层表现出较强的电化学稳定性, 保证了电极长时间电解的稳定性。

2.3 Pr₂O₃ 对泡沫镍基 Ni-S 镀层形貌及结构的影响

图 5 所示为 Ni-S 镀层的表面形貌。由图 5 可知, 未添加稀土的镀层表面较平坦, Ni-S(Pr₂O₃)镀层表面由于有微细的 Pr₂O₃ 粒子吸附而明显变得粗糙。这是因为: 一方面, 当镀液中加入 Pr₂O₃ 粒子后, 电极表面某些活性点会吸附 Pr₂O₃ 粒子, 这样, 该活性点附近的 Ni²⁺ 及其络合离子的浓度降低, 导致该处的晶粒生长被抑制而形成凹谷, 未吸附 Pr₂O₃ 粒子的区域镀层加速生长形成尖峰; 另一方面, 随着电沉积反应的进行, 由于扩散传质的原因, 凹谷处由于浓差极化被抑制生长, 而尖峰处的电化学极化和浓差极化较低能够择优生长, 进而形成粗糙表面。

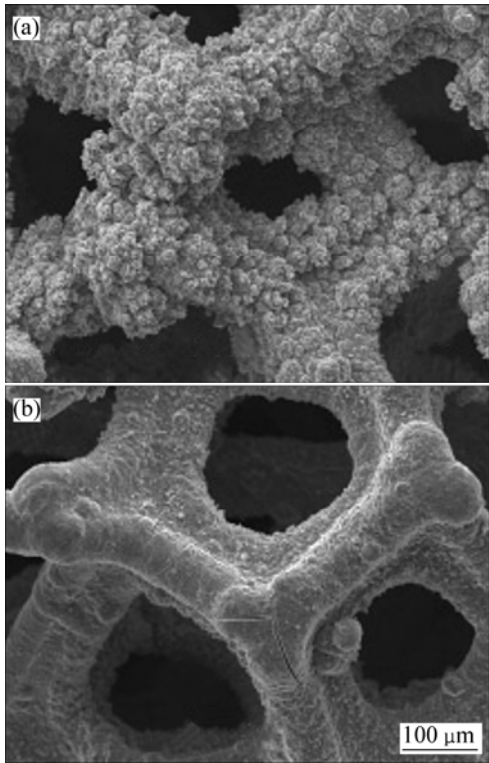


图 5 泡沫镍基 Ni-S 镀层的 SEM 微观结构
Fig.5 SEM micrographs of nickel sulphur coatings on foam nickel substrates with (a) and without Pr₂O₃ (b)

对上述镀层的 EDX 能谱进行分析, 结果表明, 加入稀土氧化物 Pr₂O₃ 后镀层的硫含量由 19.94%下降

到 15.39%, 这是由于 Pr₂O₃ 在沉积界面的吸附阻碍了 S²⁻ 的沉积, 导致镀层中的硫含量有所降低。

Ni-S 电极与 Ni-S(Pr₂O₃)电极的 XRD 谱如图 6 所示。由图 6 可知, 2 种电极均有较强的镍衍射峰, 但 XRD 图谱中并无 S 元素出现, 而 EDX 能谱分析结果表明 Ni-S 电极中 S 含量为 19.94%, Ni-S(Pr₂O₃)电极中 S 含量为 15.39%, 因此, 可以认为 Ni-S 和 Ni-S(Pr₂O₃)电极中 Ni-S 以非晶态合金的形式存在, 而 XRD 谱中衍射峰显示的是镍基体峰。

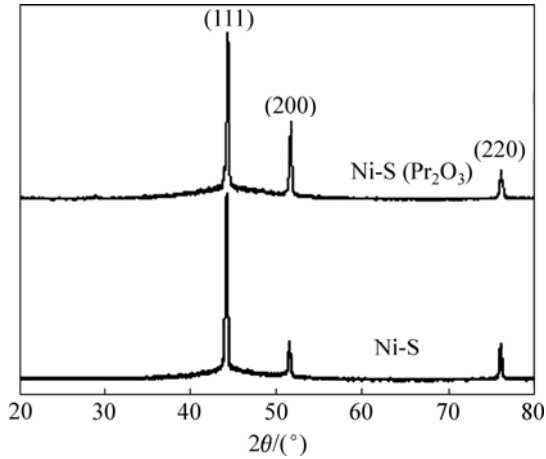


图 6 镀层电极的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of coating electrodes

3 结论

- 1) 在电沉积过程中, 氧化镨、氧化钬均对 Ni²⁺ 及络合离子电沉积起阻碍作用, 从而减缓了阴极放电离子的交换速度, 增大了阴极极化, 促进了沉积层的晶粒细化, 增大了沉积层的真实表面积和表面粗糙度。
- 2) 添加氧化镨、氧化钬均能提高 Ni-S 电极的表观电流密度和析氢催化活性。在电流密度 250 mA/cm² 下电解时, Ni-S(Pr₂O₃)和 Ni-S(Er₂O₃)镀层电极比 Ni-S 镀层电极的析氢过电位分别降低约 37 mV 和 10 mV。
- 3) 从添加了 Pr₂O₃ 的 Ni-S 镀层电极的阳极极化曲线可见, 镀层具有较小的溶解电流和较长的钝化区, 表现出良好的耐腐蚀性能。镀层电极在经历最初 10 h 电解活化后, 再经 100 h 连续电解, 其析氢电位始终稳定在-1.49~-1.47 V 之间, 表明该电极具有较强的电化学稳定性。

REFERENCES

[1] 陈丹之. 氢能[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1990: 82.

- CHEN Dang-zhi. Hydrogen energy[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1990: 82.
- [2] HAN Q, LIU K, CHEN J. A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2003, 28(11): 1207-1212.
- [3] 熊建民, 丁云杰, 王 涛, 吕 元. La_2O_3 助剂对 Co/AC 催化剂上费-托合成反应性能的影响[J]. 催化学报, 2005, 26(10): 874-878.
XIONG Jian-min, DING Yun-jie, WANG Tao, LÜ Yuan. Effect of La_2O_3 promoter on reaction performance of Fischer-Tropsch synthesis over Co/AC catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(10): 874-878.
- [4] 吴玉琪, 吕功煊, 李树本. CoO 改性 TiO_2 光催化从水析氢光电化学行为研究[J]. 化学学报, 2005, 63(8): 671-676.
WU Yu-qi, LÜ Gong-xuan, LI Shu-ben. Photoelectrochemical performance of CoO-loaded TiO_2 photocatalysts for hydrogen generation from water[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(8): 671-676.
- [5] PASEKA I. Sorption of hydrogen and kinetics of hydrogen evolution on amorphous Ni-Sx electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(16): 2449-2454.
- [6] YUAN Tie-chui, LI Rui-di, ZHOU Ke-chao. Electrolytic properties of Ni-S-Co coating electrode in alkaline medium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(4): 762-765.
- [7] 周科朝, 袁铁锤, 李瑞迪. 泡沫镍基 Ni-S-Co 镀层电极在碱性介质中的电催化析氢性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(2): 186-189
ZHOU Ke-chao, YUAN Tie-chui, LI Rui-di. Electrocatalytic properties of Ni-S-Co coatings electrodeposited on nickel foam substrate for hydrogen evolution in alkaline medium[J]. J Central South University: Science and Technology, 2007, 38(2): 186-189
- [8] 李青莲, 曲永和. 提高析氢阴极电催化活性的方法及其进展[J]. 陕西化工, 1994, 4: 5-7.
LI Qing-lian, QU Yong-he. The processes and progress of improving catalytic activities of hydrogen evolution reaction[J]. Shanxi Chemical Industry, 1994, 4: 5-7.
- [9] 吴 梅, 魏子栋, 沈培康. 泡沫镍载碳化钨催化剂上的析氢反应[J]. 催化学报, 2007, 28(4): 307-311.
WU Mei, WEI Zi-dong, SHEN Pei-kang. Hydrogen evolution reaction on foam Ni-supported WC electrocatalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(4): 307-311.
- [10] ELEZOVIC N R, JOVIC V D, KRSTAJIC N V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe-Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 5594-5601.
- [11] HU W K, LEE J Y. Electrocatalytic properties of $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ni-Mo}$ composite electrodes for hydrogen evolution reaction[J]. Inter J Hydrogen Energy, 1998, 23: 253-259.
- [12] RAJ I A. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathode in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells[J]. J Applied Electrochemistry, 1993, 28: 4375-4384.
- [13] 汪继红, 费锡明, 李 伟. 稀土在电沉积镍-钴合金中的作用[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(4): 535-537.
WANG Ji-hong, FEI Xi-ming, LI Wei. Function of rare earth compounds electrodeposition of nickel-cobalt alloy[J]. Chemical Research and Application, 2003, 15(4): 535-537.
- [14] 刘淑兰, 覃奇贤, 成旦红. 电沉积 Ni-La 合金上的阴极析氢行为[J]. 应用化学, 1995, 12(5): 115-116.
LIU Shu-lan, QIN Qi-xian, CHENG Dan-hong. Study of the hydrogen evolution reaction of cathode on electrodeposited Ni-La alloy[J]. Applied Chemistry, 1995, 12(5): 115-116.
- [15] 肖友军. 含稀土 La 的镍基合金电镀及其析氢电催化行为研究[J]. 南方冶金学院学报, 2004, 25(1): 55-57.
XIAO You-jun. Electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction on electrodeposited nickel base alloys containing rare earth La[J]. Journal of Southern Institute of Metallurgy, 2004, 25(1): 55-57.
- [16] HAN Qing, WEI Xu-jun, CHEN Jian-she. Properties of electrodeposited Ni-S(La) coatings[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 54-56.

(编辑 龙怀中)